

CERTIFICATE



#8

The appendix to the present certificate is the following copy of the patent application submitted to the Chinese Patent Office

Filing date: 12.29.2000

Application No.: 00136873.7

Class of application: Invention

Title of invention: A Catalyst for selective hydrogenation, its preparation process and application

Applicant(s): 1. China Petroleum & Chemical Corporation  
2. Beijing Research Institute of Chemical Industry,  
China Petroleum & Chemical Corporation

Inventor(s): 1. Qianwen, ZHANG  
2. Han, ZHANG

Jingchuan, WANG  
Commissioner of China State  
Intellectual Property Office



# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 12 29

申 请 号： 00 1 36873.7

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 选择加氢催化剂及其制备方法和用途

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司  
北京化工研究院

发明人或设计人：张谦温；张菡



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2002 年 1 月 9 日

## 权 利 要 求 书

1、一种选择加氢催化剂，包括如下组分：

1) 无机氧化物载体；

2) 以催化剂总重量为 100%计，含量为 0.002~1.0%的主活性组分钯；

3) 选自一种或多种 IB 族金属的助活性组分，钯与 IB 族金属的原子比范围为 1~20；

其中，主活性组分钯和助活性组分在深入壳层超过 300 微米的范围内以金属合金形式存在于载体表面。

2、如权利要求 1 的催化剂，其中无机氧化物载体为氧化铝、氧化钛或氧化铝和氧化钛的化学复合物。

3、如权利要求 2 的催化剂，其中氧化铝和氧化钛的化学复合物中氧化铝的重量百分比含量为 1-99%。

4、如权利要求 3 的催化剂，其中氧化铝的重量百分比为 20-80%。

5、如权利要求 4 的催化剂，其中氧化铝的重量百分比为 40-60%。

6、如权利要求 5 的催化剂，其中无机氧化物载体具有如下物性：堆比重 0.7~0.9g/ml，孔容 0.3-0.6ml/g，比表面积为 10~60 m<sup>2</sup>/g，平均孔径 40~100nm。

7、如权利要求 1 的催化剂，其中主活性组分钯的含量为 0.005~0.5wt%。

8、如权利要求 7 的催化剂，其中主活性组分钯的含量为 0.01~0.05wt%。

9、如权利要求 1 的催化剂，其中助活性组分为 Cu、Ag、Au。

10、如权利要求 1 的催化剂，其中钯与 IB 族金属的原子比范围为 1~10。

11、如权利要求 10 的催化剂，其中钯与 IB 族金属的原子比范围为 1.0~5.0。

12、如权利要求 1 的催化剂，其中优选地，主活性组分钯和助活性组分以直径 2-10nm 的细小合金金属颗粒分布在催化剂载体表面。

13、如权利要求 1 的催化剂，还包括碱金属和/活碱土金属。

14、如权利要求 1-13 之一的催化剂的制备方法，包括如下步骤：1) 制备无机氧化物载体；2) 活性组分负载，即采用水溶性的无机盐溶液经过喷洒或浸渍的方法将含有催化剂活性组分的溶液吸入载体孔内，在 80~150℃干燥将水分蒸发，在活性组分负载时钯和 IB 金属应在混合溶液中同时被吸入载体孔中，保证分散均匀；3) 催化剂的分解，即将负载后的催化剂在 300~800℃和空气气氛下分解 2~10 小时，催化剂活性组分以氧化物的形式存在于载体表面，催化剂在氢气气氛中被还原形成合金催化剂。

15、如权利要求 14 的制备方法，其中在步骤 1) 中按如下步骤制备载体：在搅拌条件下将  $\text{MAIO}_2$  和  $\text{TiCl}_4$  溶液混合，然后用碱溶液中和，生成铝钛氢氧化物共沉淀，过滤，干燥，然后经过焙烧形成所需载体，其中 M 为 Na、K 或 Li。

16、如权利要求 15 的制备方法，其中  $\text{MAIO}_2$  和  $\text{TiCl}_4$  溶液在  $20-80^\circ\text{C}$  条件混合，然后用 MOH 溶液中和至中性，生成铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 10-30 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，过滤生成物并用去离子蒸馏水洗去  $\text{M}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子，然后将得到的混合氢氧化物在  $100-150^\circ\text{C}$  干燥，粉碎后捏合成型，然后在  $800-1100^\circ\text{C}$  焙烧得到氧化铝和氧化钛复合载体。

17、如权利要求 14 的制备方法，其中在步骤 2) 中浸渍液总量与载体的孔容相同，然后采用互溶的活性组分和助活性组分无机盐溶于去离子水中，调整  $\text{pH}=1-4$ ，以控制活性组分和助活性组分在载体中的浸渍深度。

18、根据权利要求 14 的制备方法，其中在步骤 3) 中负载后的催化剂在  $400\sim 500^\circ\text{C}$  下分解。

19、如权利要求 1-13 之一的催化剂用于炔烃和二烯烃的选择加氢。

20、如权利要求 1-13 之一的催化剂用于任何氢气和 CO 含量的  $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$  或  $\text{C}_2$  和  $\text{C}_3$  混合原料的选择加氢。

## 选择加氢催化剂及其制备方法和用途

本发明涉及石油化工催化剂及其制备方法和用途。本发明尤其涉及炔烃和二烯烃选择加氢用高活性、高选择性催化剂及其制备方法和用途。

众所周知，在富乙烯的馏分中含有 0.3—3% 的乙炔，这种乙炔杂质是聚乙烯催化剂的毒物，影响乙烯聚合反应正常进行。为了避免出现上述催化剂中毒现象发生，通常采用催化选择加氢的方法使富乙烯的馏分中的乙炔转化为乙烯。但是在选择加氢除乙炔反应中，吸附在催化剂表面上的乙炔很容易通过加氢二聚反应生成 1, 3—丁二烯等不饱和  $C_4$  烃，而这些 1, 3—丁二烯等不饱和  $C_4$  烃会再与乙炔或乙烯或其他不饱和烃继续反应，生成  $C_6—C_{24}$  的高聚物，这种  $C_6—C_{24}$  的高聚物俗称绿油，在反应过程中它难免会粘附在炔烃选择加氢催化剂上。绿油粘附在炔烃选择加氢催化剂上会导致催化剂的加氢活性和选择性逐渐下降，缩短使用周期，致使催化剂频繁再生，影响催化剂的使用寿命，从而导致生产成本的提高。

炔烃和二烯烃选择加氢催化剂为贵金属如钯负载在多孔的无机材料载体上 (US4762956)，为了增加催化剂的选择性，减少加氢时齐聚反应生成绿油使得催化剂失活，催化剂中添加助催化组分 IB 组 (Pd-Au US4490481, Pd-Ag US4404124, Pd-Cu US3912789)，碱金属或碱土金属 (US5488024) 等等，载体有氧化铝、氧化硅 (US5856262)、蜂窝苕青石 (CN1176291) 等等。

传统的加氢催化剂一般具有较大的比表面积使得催化剂具有足够的活性。一般通过控制加入的氢气量控制加氢反应的深度，通过加入微量的 CO 调节乙炔选择性，CO 超过一定的浓度引起催化剂中毒，氢气加入过量不仅会引起单烯烃加氢，而且会使得催化剂床层温升过大引起床层飞温。

因此，现有技术的负载钯催化剂不适于对氢气和 CO 含量较高的馏分进行加氢。尤其是采用“前加氢脱炔”（即先脱除炔烃，然后分离甲烷和氢气）技术时，由于加氢反应物料中有高浓度的氢气（大约 10~20mol%）和 CO（500~5000ppm(mol)），对加氢催化剂的活性和选择性的要求更高。事实上，完善前加氢脱除乙炔的分离流程的关键就在于提高选择加氢催化剂的选择性和活性，降低催化剂对氢气和 CO 浓度的敏感程度。

为了降低 CO 浓度变化对催化剂加氢活性和选择性的影响，专利 US4404124

提出制备非常薄的壳型钯催化剂，并添加银助活性组分。该专利特别指出，钯组分应当主要分布在 300 微米以内的催化剂颗粒表层，而银组分应当在催化剂内均匀分布。这样的催化剂存在以下缺点：1) 催化剂制备条件苛刻，难以保证 90% 钯分布在 300 微米以内的催化剂颗粒表层，催化剂制备重复性差；2) 虽然银组分在催化剂内均匀分布，但是催化剂载体表面没有被银全部覆盖，因此对于降低 CO 浓度对催化剂影响的作用甚微；3) 钯银相互作用甚微，因而添加银对于提高催化剂的选择性作用不大。

本发明的一个目的是提供一种加氢活性和选择性基本上不受 CO 浓度变化影响的炔烃和二烯烃选择加氢催化剂。

本发明的另一个目的是提供制备本发明催化剂的方法。该方法重复性好，使用该方法可以容易地制备性能稳定的催化剂。

本发明的再一个目的是将本发明催化剂用于对含有炔烃和/或二烯烃的混合组分进行选择加氢使其转化为单烯烃。

为了达到上述目的，本发明人进行了深入细致的研究。结果出人意料地发现，与 US4404124 所教导的截然不同，通过采用适当的方法制备负载钯与 IB 族金属的合金催化剂，使钯与 IB 族金属形成均匀合金附着在催化剂载体表面，可以大大提高催化剂的活性和选择性，制得的催化剂基本上不受 CO 浓度变化的影响。采用该方法制得的催化剂，加氢活性和选择性都较现有技术催化剂有显著的提高，同时本发明催化剂具有较宽的应用范围，反应物料中  $H_2$  含量为 1%~30%mol，CO 含量 0~5000ppm，可以适应于前加氢和后加氢两种脱除工艺流程。

本发明的催化剂可以包括如下组分：

1) 无机氧化物载体，优选氧化铝和氧化钛的化学复合物（其中氧化铝的含量优选为 1-99%，更优选 20-80%，特别优选 40-60%，该载体优选具有如下物性：堆比重 0.7~0.9g/ml，孔容 0.3-0.6ml/g，比表面积为 10~60  $m^2/g$ ，平均孔径 40~100nm。其中载体孔径分布在 50nm 和 1000nm 处出现双峰）；

2) 以催化剂总重量为 100%计，含量为 0.002~1.0%的主活性组分钯，优选 0.005~0.5%，最优选 0.01~0.05%；

3) 选自一种或多种 IB 族金属，例如 Cu、Ag、Au 的助活性组分，钯与 IB 族金属的原子比范围为 1~20，优选 1~10，最优选 1.0~5.0；

其中，主活性组分钨和助活性组分在深入壳层超过 300 微米的范围内以金属合金形式存在于载体表面。优选地，以直径 2-10nm 的细小合金金属颗粒分布在催化剂载体表面。

本发明催化剂还可以包括碱金属和/或碱土金属，其重量为催化剂总重量的 0.05~20%。所述的碱金属为选自 Li、Na、K、Rb、Cs 中的一种或多种，优选 Li、Na、K；碱土金属为选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或多种，优选 Mg、Ca、Ba。

本发明催化剂的制备步骤包括载体制备、活性组分负载和催化剂分解三部分。

### 1、载体制备

本发明催化剂载体可以通过常规方法制备，例如：矾土矿（主要成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）溶于 NaOH 溶液，然后用稀硝酸中和制得  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀。采用去离子水洗涤数次洗去  $\text{Na}^+$  和  $\text{NO}_3^-$ ，然后干燥、成型，并在高温焙烧制得氧化铝载体。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明催化剂载体的制备方法包括如下步骤：在搅拌条件下将  $\text{MAIO}_2$  和  $\text{TiCl}_4$  溶液混合，然后用碱溶液中和，生成铝钛氢氧化物共沉淀，过滤，干燥，然后经过焙烧形成所需载体，其中 M 为 Na、K 或 Li，优选 Na。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，本发明载体通过以下方法制备：将  $\text{MAIO}_2$  和  $\text{TiCl}_4$  溶液在 20-80℃ 条件混合，然后用 MOH 溶液中和至中性，生成铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 10-30 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，过滤生成物并用去离子蒸馏水洗去  $\text{M}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子，然后将得到的混合氢氧化物在 100-150℃ 干燥，粉碎后捏合成型，然后在 800-1100 焙烧得到氧化铝和氧化钛混合载体。

在本发明最优选的一个具体实施方案中，可以采用如下方法制备载体： $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{TiCl}_4$  溶液在 20-80℃ 条件混合（Al 和 Ti 的当量比为（10~0.5）：1），然后用 NaOH 溶液中和，铝钛氢氧化物共沉淀，搅拌 10-30 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，生成物过滤并用去离子蒸馏水洗去  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子，然后将得到的混合氢氧化物 100-150℃ 干燥，粉碎成 120~180 目细粉末，捏合后用双螺杆挤条机将氢氧化物制成  $\Phi 3$ - $\Phi 6\text{mm}$  的长条，100-150℃ 干燥后在马福炉中 500~1100℃，特别是在 800~1000℃ 空气的条件下，焙烧 0.5~10 小时特别是 1~3 小时，得到氧化铝和氧化钛混合载体，堆比重 0.7~0.9g/ml，孔容 0.3-0.6ml/g，比表面积为 10~50  $\text{m}^2/\text{g}$ （BET 氮气法），20~60 $\text{m}^2/\text{g}$  压汞法，载体孔

径会在大约 50nm 和 1000nm 处出现双峰分布, 最可几平均孔径 200-1000nm, 平均孔径 40~100nm (4V/A+), 堆比重 0.7~0.9g/ml。

## 2、活性组分负载

催化剂活性组分负载是采用水溶性的无机盐溶液经过喷洒或浸渍的方法将含有催化剂活性组分的溶液吸入载体孔内, 经过 80~150℃干燥将水分蒸发, 催化剂活性组分负载在载体表面。在活性组分负载时钯和 IB 金属应在混合溶液中同时被吸入载体孔中, 保证分散均匀。

在本发明的一个优选实施方案中, 根据载体的孔容确定浸渍液总量, 然后采用互溶的活性组分和助活性组分无机盐溶于去离子水中, 调整 pH=1-4, 以控制活性组分和助活性组分在载体中的浸渍深度运用透射电镜测定金属离子的直径, 用 X 光衍射和 X 光能谱测定金属合金表面组成。

## 3、催化剂的分解

负载后的催化剂在 300~800℃, 最好在 400~500℃, 和空气气氛下分解 2~10 小时, 催化剂活性组分以氧化物的形式存在于载体表面, 催化剂在氢气气氛中被还原形成合金催化剂。

使用常规方法将本发明催化剂用于对含有炔烃和/或二烯烃的混合组分进行选择加氢使其转化为单烯烃, 不仅活性高, 而且选择性好, 催化剂基本上不受 CO 浓度变化的影响。本发明催化剂尤其适用于任何氢气和 CO 含量的 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 混合原料的“前加氢脱炔”工艺。本发明催化剂适合等温床、绝热床等反应器。

尽管不愿受到任何理论的束缚, 但是本发明人认为: 由于金属钯与 IB 族金属或其它金属形成稳定合金, 本发明的制备方法能够保证催化剂的主活性组分 Pd 和助活性组分 IB 金属在催化剂载体表面上均匀分散, 因而在催化剂在高温氧化气氛中能够形成复合氧化物后, 在还原气氛中能够形成均匀合金催化剂, 降低钯的 d 电子空位, 增加钯催化剂加氢选择性, 降低 CO 浓度的影响。由于形成合金时表面张力的原因, IB 金属原子富集在合金表面, 与现有技术催化剂的金属微粒表面组成显著不同, 由于金属钯与 IB 族金属的协同作用, 可以提高催化剂的加氢活性和选择性。另外, 由于本发明催化剂活性组分深入壳型催化剂颗粒表层足够的深度, 一般大于 300 微米, 能够使得催化剂活性组分具有较高的分散度, 从而也保证催化剂具有足够的活性。采用本发明优选的实施方案制备催化剂载体, 还可以克服现有技术中常规的氧化铝载体用于加氢绿油生成量大, 加氢选择性差 (因为小孔和微孔多、表面酸性较高) 的缺点, 针对上述



问题，通常用（US4762956）提高载体焙烧温度的方法得到具有大孔的载体，催化剂载体表面酸性低，但是这样载体制备的负载钯催化剂金属钯的分散度低，催化剂加氢活性低。本发明催化剂不仅加氢活性高、选择性好、使用周期长、寿命长的催化剂。它不仅具有高的活性和高的选择性，还能够抗硫和砷中毒。

在整个申请中，参照了各种出版物。这些出版物的公开内容均全文引入本申请中作为参考，以更充分地描述本发明所涉及领域的情况。

下面用实施例对本发明进行进一步描述。对于那些本领域技术人员来说，显而易见，可以对本发明作出各种改进和变化而不超出本发明的范围或精神。考虑到此处公开的本发明说明书和实践，对于那些本领域普通技术人员来讲，本发明的其他实施方案是显而易见的。明确指出，应当将说明书和实施例仅仅看作示例性的，本发明的真正范围和精神在于权利要求书中。

#### 对比实例 1:

采用商品拟薄水铝石氢氧化铝干胶，经过成型制成直径 2~4mm 小球，在马浮炉中以 200℃/小时的速度程序升温 1400℃，保温 4 小时，得到所需载体，孔容 0.37ml/g，堆密度 1.0g/ml，比表面积 4.6m<sup>2</sup>/g(BET 氮气法)，12.5m<sup>2</sup>/g(压汞法)，最可几孔径 270nm，平均孔径 274nm。在烧杯中加入 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液，再加入 6.5ml 水，充分混合后，制备成浸渍液。取 20g 载体放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液，浸渍载体，然后 120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 1-1 催化剂。

#### 对比实例 2:

在烧杯中加入 3ml 含有 5mg/mlAg 的硝酸银溶液，再加入 4.4ml 水，充分混合制备成银浸渍液后，取与实例 1 相同的载体 20g 放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液银浸渍载体，浸渍后的载体在 120℃干燥 8 小时后取出放入 100ml 烧杯。在烧杯中加入 0.6ml 含有 10.3mg/mlPd 的氯化钯溶液，再加入 6.8ml 水，充分混合后制备成钯浸渍液。将加入制备好的钯浸渍液加入已经浸渍银的载体充分浸渍载体，120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 1-2 催化剂。采用扫描电镜测定此催化剂 90%钯分布在 300 微米以内的壳层，银均匀分布。

#### 实例 1:

在烧杯中加入 0.6ml 含有 10mg/mlCu 的硝酸铜溶液和 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液，再加入 6.8ml 水，充分混合后，制备成浸渍液。取与实例 1 相同载体 20g 放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液，浸渍载体，然

后 120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 2-1 催化剂。

实例 2:

在烧杯中加入 1.0ml 含有 10mg/mlAg 的硝酸银溶液和 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液，再加入 5.5ml 水，充分混合后，制备成浸渍液。取与实例 1 相同载体 20g 放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液，浸渍载体，然后 120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 2-2 催化剂。采用扫描电镜测定此催化剂钯银均匀分布在 0.5~1.0 毫米以内的壳层。

实例 3:

在烧杯中加入 3.9ml 含有 4.8mg/mlAu 的氯化金溶液和 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液，再加入 2.5ml 水，充分混合后，制备成浸渍液。取与实例 1 相同载体 20g 放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液，浸渍载体，然后 120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 2-3 催化剂。

实例 4:

在烧杯中加入 1.2ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液和 1.2ml 含有 5mg/mlAg 的硝酸银溶液，加入 5.0ml 水，充分混合后制备成浸渍液。取与实例 1 相同载体 20g 放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液，浸渍载体，然后 120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 2-4 催化剂。

实例 5:

在烧杯中加入 1.2ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液和 6ml 含有 5mg/mlAg 的硝酸银溶液，充分混合后制备成浸渍液。取与实例 1 相同载体 20g 放入 100ml 烧杯，加入制备好的浸渍液，浸渍载体，然后 120℃干燥 8 小时，450℃空气气氛下分解得到 2-5 催化剂。

实例 6:

TiCl<sub>4</sub> 溶液在 40℃条件下用等当量 NaOH 溶液中和，共沉淀，搅拌 24 小时使得钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子，生成物过滤并用去离子蒸馏水洗去 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 离子，然后将得到的混合氢氧化物 120℃干燥，粉碎成 120~180 目细粉末，捏合后用双螺杆挤条机将氢氧化物制成 Φ3mm 的长条，120℃干燥，在马浮炉 1100℃焙烧 4 小时，得到所需 TiO<sub>2</sub> 载体，堆比重 1.25g/ml，孔容 0.17ml/g，比表面积 4.9m<sup>2</sup>/g(BET 氮气法)，17.5m<sup>2</sup>/g 压汞法，最可几平均孔径 98nm，平均孔径 51nm。在烧杯中加入 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液和 1ml 含有 10mg/mlAg 的硝酸银溶液，加入 2.0ml 水，充分混合后制成浸渍液。取 20g 载体放入 100ml 烧杯中，加入浸渍液浸渍载体，120℃干燥 8 小时，450℃空气气

氛下分解制成催化剂 2-6。

### 实例 7:

NaAlO<sub>2</sub> 和 TiCl<sub>4</sub> 溶液在 40℃ 条件混合, 然后用 NaOH 溶液中和, 铝钛氢氧化物共沉淀, 搅拌 24 小时使得铝钛氢氧化物生成均匀的晶相粒子, 生成物过滤并用去离子蒸馏水洗去 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 离子, 然后将得到的混合氢氧化物 120℃ 干燥, 粉碎成 120~180 目细粉末, 捏合后用双螺杆挤条机将氢氧化物制成 Φ3mm 的长条, 120℃ 干燥后在马浮炉中 900℃ 焙烧 2 小时, 得到氧化铝和氧化钛混合载体 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=1:1), 堆比重 0.8g/ml, 孔容 0.4ml/g, 比表面积为 22.1 m<sup>2</sup>/g (BET 氮气法), 36.6m<sup>2</sup>/g 压汞法, 载体具有在 50nm 和 1000nm 处双峰分布, 平均孔径 58nm, 堆比重 0.80g/ml。在烧杯中加入 0.85ml 含有 4.7mg/mlPd 的硝酸钯溶液和 1ml 含有 10mg/mlAg 的硝酸银溶液, 加入 6.1ml 水, 充分混合后制成浸渍液。取 20g 载体放入 100ml 烧杯中, 加入浸渍液浸渍载体, 120℃ 干燥 8 小时, 450℃ 空气气氛下分解制成催化剂 2-7。采用扫描电镜测定此催化剂钯银均匀分布在 0.5~1.0 毫米以内的壳层。

### 实例 8:

分别取 0.8ml 催化剂装填直径 5mm, 高度 40mm 的等温反应器, 组成采用如表 1 的原料, 反应压力 1.6MPa, 反应空速 10000H<sup>-1</sup>, 进行选择加氢反应, 表 2 为出口乙炔小于 1ppm 时对应的温度以及乙炔加氢选择性和 MAPD 转化率。

乙炔加氢的选择性 (简称选择性) 和丙炔丙二烯 (MAPD) 转化率是体现催化剂活性和选择性的重要指标, 其计算公式如下:

$$\text{乙炔加氢选择性} = \frac{\text{反应后乙烯浓度 (mol\%)} - \text{反应前乙烯浓度 (mol\%)}}{\text{反应前乙炔浓度 (mol\%)} - \text{反应后乙炔浓度 (mol\%)}} \times 100\%$$

$$\text{MAPD 转化率} = \frac{\text{反应前 MAPD 浓度 (mol\%)} - \text{反应后 MAPD 浓度 (mol\%)}}{\text{反应前 MAPD 浓度 (mol\%)}} \times 100\%$$

表 1 原料气的组成

组 分	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	MAPD	CO
含量(mol%)	15~45	8~12	30~50	0.3~0.7	0.8~1.5	10~20	0.4~0.8	0.01~1.0

表 2 催化剂反应结果

催化剂编号	1-1	1-2	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
入口氢气 (mol%)	43.4	27.1	43.4	43.4	43.4	27.1	27.1	26.1	26.1
CO 含量(ppm)	1600	2400	2400	1600	1600	2400	2400	1400	1400
入口乙炔 (mol%)	0.42	0.43	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43	0.50	0.50
入口 MAPD (mol%)	0.45	0.51	0.45	0.45	0.45	0.51	0.51	0.60	0.60
反应温度(°C)	82.5	90	80	90	80	85	95	80	85
乙炔加氢选择性 (%)	1.5	12.2	39.4	64.2	21.4	49.5	50.3	70.2	36.3
MAPD 转化率 (%)	72.9	65.4	62.3	68.1	71.8	67.5	62.2	58.8	71.3

## 实例 9:

采用两段绝热反应器串联方式进行炔烃和二烯烃选择加氢反应对催化剂 2-2 进行考核, 两段反应器中间有冷却器。反应器采用内径为 25mm 的不锈钢管制成, 反应器上部为预热段, 下部为催化剂床层。每台反应器催化剂装填量为 200ml, 催化剂床层高度为 400mm。一段反应器控制乙炔转化率 90%, 试验结果如表 3。

表 3 两段床反应结果

反应空速 (H <sup>-1</sup> )		8000			12000			
反应压力(MPa)		3.70	3.50	3.50	3.5	3.48	3.52	3.42
CO 浓度(ppm)		816	560	630	683	762	955	765
一段	入口氢气(%mol)	15.18	15.14	9.90	20.43	17.86	18.30	20.21
	入口乙炔(%mol)	0.694	0.646	0.709	0.628	0.600	0.630	0.584
	出口乙炔(%mol)	0.110	0.047	0.042	0.065	0.052	0.081	0.034
	入口 MAPD(%mol)	0.437	0.448	0.523	0.459	0.444	0.439	0.444
	入口温度(℃)	52.8	57.2	59.8	62.7	66.3	66.1	66.2
	出口温度(℃)	71.7	81.8	82.16	89.0	89.1	89.3	89.9
二段	入口温度(℃)	56.4	65.2	67.7	71.6	76.4	76.5	79.8
	出口温度(℃)	69.3	87.4	87.5	93.0	96.8	95.8	96.2
	出口乙炔(ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
乙炔总转化率(%)		100	100	100	100	100	100	100
乙炔加氢选择性(%)		74.97	69.95	76.27	77.34	68.95	71.76	75.14
MAPD 转化率(%)		47.18	52.46	53.36	53.90	57.67	52.99	56.11